



TITLE:

Hexachlorcyclopentadienと不飽和  
化合物(Dien系)との二,三の附加物  
の空間構造について:  
Polyhalocyclopentadien類および近  
縁化合物の化学. 第25報

AUTHOR(S):

RIEMSCHNEIDER, R.; GRAVIZ, B.B.

---

CITATION:

RIEMSCHNEIDER, R. ...[et al]. Hexachlorcyclopentadienと不飽和化合物(Dien系)との二,三の附加物の空間構造について:  
Polyhalocyclopentadien類および近縁化合物の化学. 第25報. 防虫科学 1960, 25(4): 123-131

ISSUE DATE:

1960-11-30

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/158198>

RIGHT:

Zur Chemie von Polyhalocyclopentadienen und verwandten Verbindungen. 25. Mitteilung<sup>1)</sup>: Über den räumlichen Bau einiger Addukte aus Hexachlorcyclopentadien und ungesättigten Verbindungen (Dien-Gruppe<sup>2)</sup>). R. RIEMSCHEIDER und B. B. GRAVIZ (Lehrstuhl für Biochemie, Freie Universität Berlin-Dahlem<sup>3)</sup>) Eingegangen am 8. August 1960. *Botyu-Kagaku*, 25, 123, 1960. (auf deutsch)

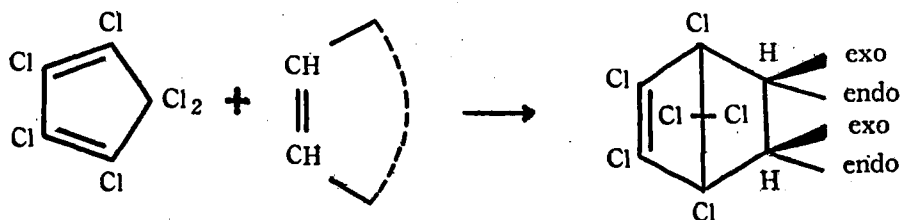
23. Hexachlorcyclopentadien と不飽和化合物 (Dien 系) との二, 三の附加物の空間構造について. Polyhalocyclopentadien 類および近縁化合物の化学. 第25報. R. RIEMSCHEIDER, B. B. GRAVIZ (ベルリン-ダーレム 自由大学 生化学講座) 35. 8. 8. 受理

Hexachlorcyclopentadien と無水 Malein 酸, Benzochinon あるいは Cyclopentadien などの不飽和化合物との附加物は透電性や化学性の検討の結果からは 総べて *endo* 系に属する. また Hexachlor-*di*-cyclopentadien から得られる M 410, Chlordan あるいは Heptachlor などの Dien 系の殺虫剤も全く同様である.

Nach dielektrischen und chemischen Untersuchungen gehören die Addukte aus Hexachlorcyclopentadien und den ungesättigten Komponenten Maleinsäureanhydrid, Benzochinon und Cyclopentadien sämtlich der *endo*-Reihe an; ebenso auch die aus Hexachlor-*di*cyclopentadien hergestellten Insektizide der Dien-Gruppe wie M 410, Chlordan, Heptachlor u. a.

Untersuchungen über den räumlichen Bau von Diels-Alder-Addukten aus Hexachlorcyclopentadien und ungesättigten Verbindungen (Gleichung 1)

sind für vergleichende Betrachtungen über "Konfiguration und Wirkung der Insektizide der Dien-Gruppe"<sup>4)</sup> wie M410=Chlordan (Tafel 2), Hepta-



(Gleichung 1)

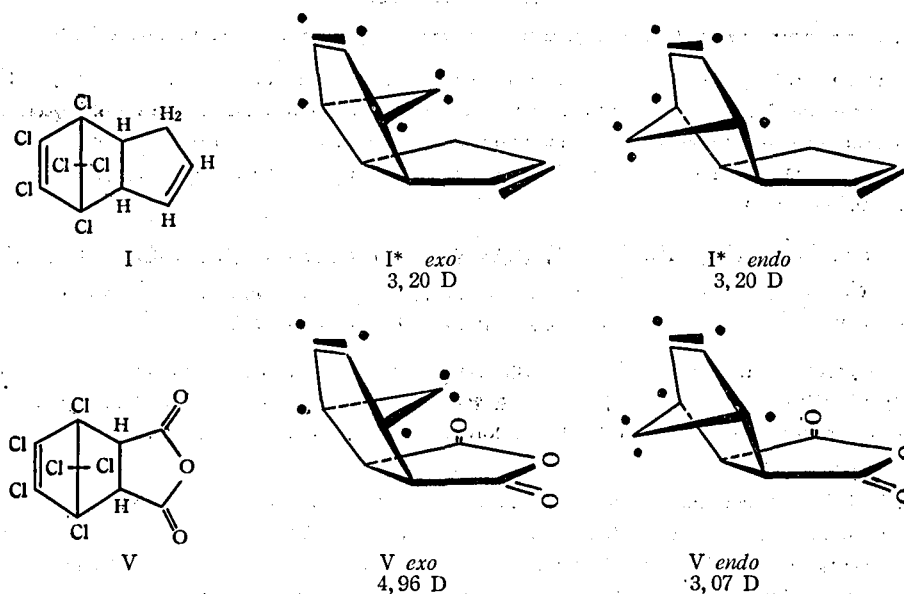
chlor, Aldrin, Dieldrin (Tafel 3), Bromodan, Allodan, Thiodan u. a. von Interesse. An einigen uns geeignet erscheinenden Addukten aus Hexachlorcyclopentadien und ungesättigten Komponenten [1,2] sollte mit Hilfe dielektrischer Messungen geprüft werden, ob Addukte, die das 1.4.5.6.7.

7-Hexachlorbicyclo-(2.2.1)-hepten-(5)-System enthalten der *endo*- oder *exo*-Reihe beziehungsweise beiden angehören. Zu diesem Zweck wurden die experimentell bestimmten Dipolmomente der untersuchten Verbindungen (Tabelle 1) zu theoretisch berechneten in Beziehung ge-

- 1) 24. Mitt., R. Riemschneider und D. Kirstein, *Mh. Chem.* (im Druck); 23. Mitt., *Dtsch. Bundes-Patentanm.* R 23 306 IVb/12  $\sigma$  vom 10. 5. 58.
- 2) Gleichzeitig 17. Mitt. der Reihe "Konstitution und Wirkung von Insektiziden"; 16. Mitt., *Z. angew. Entomol* (im Druck).

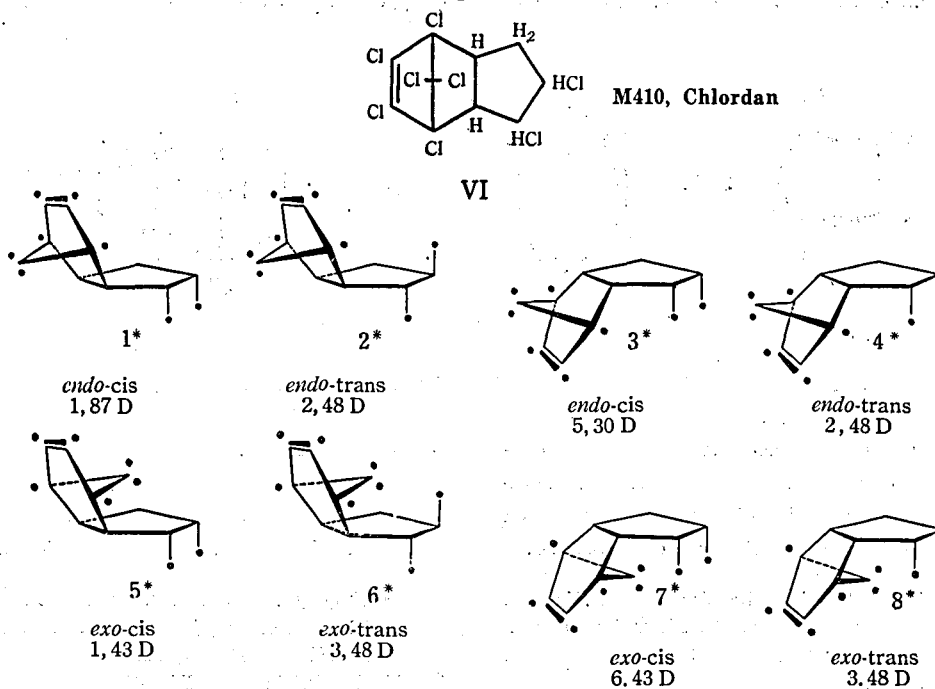
- 3) *Anschrift für den Schriftverkehr*: Prof. Dr. R. Riemschneider, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8, Deutschland.
- 4) Als Insektizide der Dien-Gruppe bezeichnen wir solche, bei deren Herstellung die Dien-Synthese eine Rolle spielt; vgl. auch *Chim. et Ind.* (Paris) 64, 695 (1950).

Tafel 1 : Theoretisch mögliche I- und V-Konfigurationen und berechnete Dipolmomente<sup>a,b)</sup>



- a) Der Übersichtlichkeit halber wurde das Bicyclohepten-System nicht gewinkelt gezeichnet.  
 b) Die mit \* versehenen Konfigurationen sind asymmetrisch gebaut, d.h. unter Berücksichtigung der Spiegelbilder erhöht sich die Zahl der theoretisch möglichen I-Konfigurationen auf 4.

Tafel 2 : Theoretisch mögliche VI-Konfigurationen und berechnete Dipolmomente<sup>a,b)</sup>



- b) Alle VI-Konfigurationen sind asymmetrisch gebaut, d.h. einschliesslich Spiegelbilder: 16 Konfigurationen. - Die abgebildeten Konfigurationen gelten auch für VII, wobei allerdings wegen der Verschiedenheit der Halogenatome in 1- und 2-Stellung 16 Bilder und 16 Spiegelbilder zu berücksichtigen sind. Die Lage der Halogenatome in Stellung 1 und 2 ist schematisiert.

setzt. Die für die theoretisch möglichen Konfigurationen der in Tabelle 1 aufgeführten Addukte unter bestimmten Voraussetzungen berechneten Dipolmomente sind Tafel 1 und 2 zu entnehmen. Ausführliche Angaben über die Ableitung der Formeln zur Dipolmomentberechnung für Addukte, die ein substituiertes Bicyclohepten-System und andere zu berücksichtigende Molekülkomponenten enthalten, haben wir in einer besonderen Abhandlung<sup>5)</sup> mitgeteilt. Einige Hinweise enthält Abbil-

dung 1.

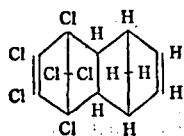
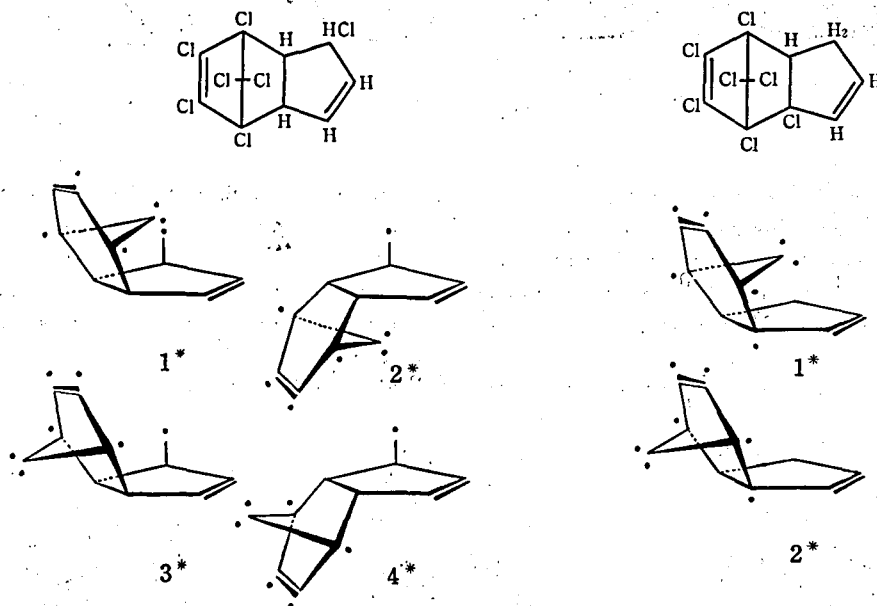
### Diskussion

Für I, II und III ist eine Entscheidung zwischen *endo*- oder *exo*-Form auf Grund der gemessenen Dipolmomente (Tabelle 1) nicht möglich, jedoch zeigen die Messergebnisse, dass der Einfluss der C-H-Bindungsmomente in erster Näherung ver-

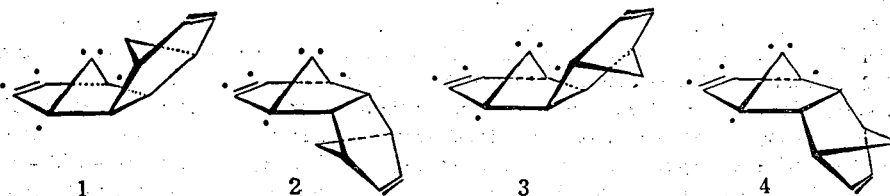
5) unveröffentlicht.

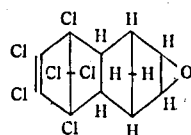
Tafel 3: Theoretisch mögliche Konfigurationen einiger Insektizide der Dien-Gruppe:  
Heptachlor, Aldrin, Dieldrin.

#### 1 (oder 9) 4.5.6.7.10.10-Heptachlor-4.7-methylen-4.7.8.9-tetrahydro-inden (Heptachlor)

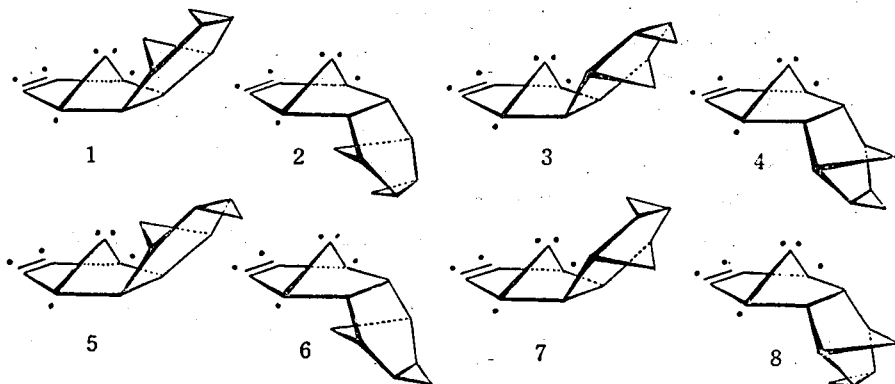


#### 1.2.3.4.10.10-Hexachloro-1.4.4a.5.8.8a-hexahydro-1.4.5.8-bis-methano-naphthalene (Aldrin)





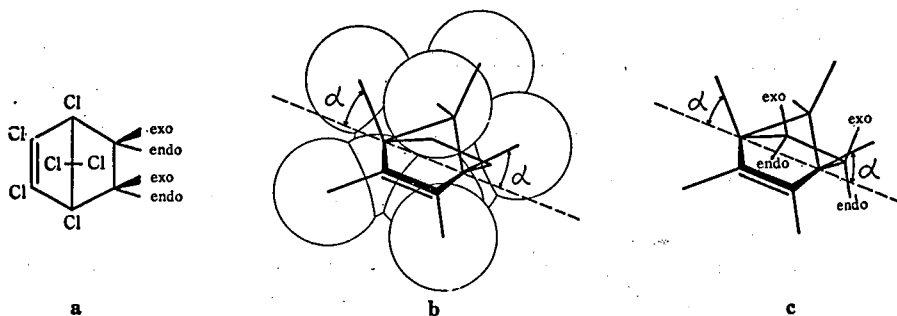
1. 2. 3. 4. 10. 10-Hexachloro-6. 7-epoxy-1. 4. 4a. 5. 6. 7. 8. 8a-octahydro-1. 4. 5. 8-bis-methano-naphthalene (Dieldrin)



nachlässigt werden kann; der Betrag ihrer Dipolmomente ist fast ausschliesslich dem Hexachlorbicyclohepten-System zuzuordnen. Ferner gestatten sie eine Aussage über die Lage der Chloratome am Hexachlorbicyclohepten-System. Aus den

experimentell ermittelten Dipolmomenten von I, II und III sowie Modellbetrachtungen und Dipolmomentsberechnungen für Modelle mit verschiedenem Winkel  $\alpha$  an  $C_1$  und  $C_4$  (Abbildung 1) ergibt sich, dass die Chloratome in Stellung 1 und

Abbildung 1: Über den räumlichen Bau des 1. 4. 5. 6. 7. 7-Hexachlor-bicyclo-(2. 2. 1)-hepten-(5)-Systems



Ein Modell von **a** ist unter **b** wiedergegeben. Das in **b** eingezeichnete Grundgerüst ist unter **c** herausgezeichnet. **b** ist ein abgewandeltes Stuart-Modell; die normalen Stuart-Kalotten sind nicht zum Aufbau von Molekülen, die das Bicyclohepten-System enthalten, geeignet [3]. Die Konstruktion von **b** erfolgte auf Grund eigener Messergebnisse.

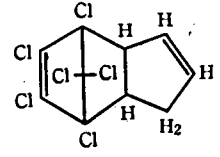
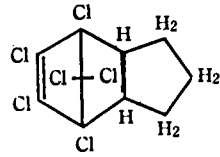
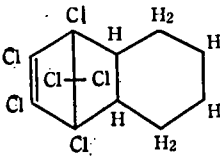
Zur Berechnung der Dipolmomente des Hexachlorbicyclohepten-Systems wurde angenommen, dass die Kohlenstoffatome 1 bis 6 in der Wannenform des Cyclohexens vorliegen, das Kohlenstoffatom 7 zu den anderen Kohlenstoffatomen symmetrisch liegt und zwischen den beiden Chloratomen am Kohlenstoffatom 7 der Winkel  $109,5^\circ$  (Tetraederwinkel) beträgt. Ausserdem sind die Chloratome in Stellung 1 und 4 infolge der Winkelverzerrung durch die Brückenbildung um etwa  $22^\circ$  aus ihrer Ebene angehoben. Unter Verwendung der Bindungsmomente  $\mu_{C-CCl} = 1.90D$  und  $\mu_{C=CCl} = 1.44D$  und Vernachlässigung der C-H-Bindungsmomente folgt für das Gesamtdipolmoment  $\mu_G = 3.20D$ .

Tabelle 1: Die gemessenen Dipolmomente der untersuchten Diels-Alder-Addukte

Nr.	Formel <sup>a)</sup>	Schmelzpunkt bzw. Schmelzpunktbeginn <sup>b)</sup> (hergestellt aus)	Dipolmoment D	Herstellungsverfahren
I		ab 155° (C <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> <sup>c)</sup> + Cyclopentadien)	2,95	[1, 2]
II		ab 172° (C <sub>5</sub> Cl <sub>6</sub> + Cyclopenten)	3,20	[1, 2]
III		78~79° (C <sub>5</sub> Cl <sub>6</sub> + Cyclohexen)	3,18	[1, 2]
IV		164~165° (Cyclopentadien + Maleinsäureanhydrid <sup>d)</sup> )	4,55	[4]
V		ab 235° (C <sub>5</sub> Cl <sub>6</sub> + Maleinsäureanhydrid)	2,84	[1]
VI		104~105° (I + Cl <sub>2</sub> )	1,87	[1]
VII		132° (I + Cl <sub>2</sub> )	1,92	[2]

- a) Aus zeichnerischen Gründen ist in den Tafeln dieser Arbeit die Doppelbindung des Cyclopentenringes von I und I-Derivaten in die andere Lage gebracht worden.  
 b) Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen (Schwefelsäureapparat).  
 c) C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub> = Hexachlorcyclopentadien.  
 d) *endo*-Verbindung.

Tabelle 2: Theoretisch mögliche Dipolmomente des 1,4,5,6,7,7-Hexachlor-bicyclo-(2,2,1)-hepten-(5)-Systems, berechnet aus den Bindungsmomenten<sup>a)</sup>

Nr.	Formel	Dipolmomente	
		berechnet für $\alpha=0^\circ$ gemäss Abbildung 1 <sup>b)</sup>	experimentell ermittelt
I		2,36 D      3,20 D	2,95 D
II		2,36 D      3,20 D	3,20 D
III		2,36      3,20 D	3,18 D

a) unter Vernachlässigung der C-H-Bindungsmomente.

b) zur Erläuterung des Winkels  $\alpha$  vergleiche Abbildungstext.

4 des Hexachlorbicyclohepten-Systems um  $22^\circ$  aus ihrer ebenen Lage angehoben sind. In Tabelle 2 haben wir die für ein Hexachlorbicyclohepten-System berechneten Dipolmomente mit  $\alpha=0^\circ$  und  $\alpha=22^\circ$  den Messwerten gegenübergestellt.

Eine Entscheidung zwischen *endo*- und *exo*-Konfiguration von V lässt sich auf Grund der Messergebnisse für V und das analoge chlorfreie Addukt IV leicht treffen, nachdem der Betrag des Momentes vom Hexachlorbicyclohepten-System ermittelt war. Die für *endo*- und *exo*-V berechneten Werte sind sehr unterschiedlich: Tafel 1. Der experimentell ermittelte Wert (2,84 D) ist nur *endo*-V zuzuordnen.

Die aus I hergestellten Addukte VI und VII gestatten zu entscheiden, ob I *endo*- oder *exo*-Konfiguration besitzt. Vor allem das Chlorjod-Derivat ist hier geeignet, da es in hohen Ausbeuten aus I entsteht. Die Dipolmomentsberechnung der in Tafel 2 vereinfacht dargestellten theoretisch möglichen 8 Konfigurationen des 1,2,4,5,6,7,10,10-Oktachlor-4,7-methylen-4,7,8,9-tetrahydro-

hydrindens (M410, Chlordan)<sup>6)</sup> erfolgte mit Berücksichtigung der Messergebnisse für das Teilmoment des Hexachlorbicyclohepten-Systems sowie der C-Cl-Bindungsmomente der Chloratome in 1- und 2-Stellung, gemäss ihrer räumlichen Anordnung in den einzelnen Konfigurationen; zwischen C-J- und C-Cl-Bindungsmoment wurde kein Unterschied gemacht<sup>7)</sup>. Setzt man die Dipolmomente der theoretisch möglichen Konfigurationen (Tafel 2) zu den Messwerten von VI und VII (Tabelle 1) in Beziehung, so ergibt sich, dass VI und VII und damit auch I der *endo*-Reihe angehören. Die Verhältnisse liegen hier für eine solche Entscheidung recht günstig, da die Werte für die *endo*- und *exo*-Konfigurationen von VI und VII sehr unterschiedlich sind (Tafel 2). Die gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen Werten macht es wahrscheinlich, dass VI und VII die *endo*-cis-Konfiguration 1 besitzen, sofern in-

6) Vgl. auch Fig. 2, *Chim. et Ind.* (Paris) 72, 264 (1954).

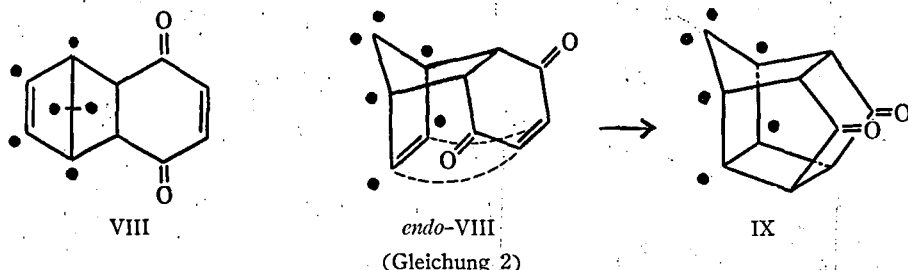
7) Die Änderungen mit  $\mu_{CJ}=1,75D$  sind nur gering.

duktive Effekte nicht eine grössere Rolle spielen. Der Wert des Teilmomentes vom Hexachlorbicyclohepten-System ist jedoch durch die Messung an mehreren Addukten belegt, der räumliche Abstand zwischen dem Hexachlorbicyclohepten-System und den Chloratomen des Pentanringes ist nicht allzu klein. Die Verhältnisse lassen sich hier in gewissem Sinne mit denen bei  $\beta, \beta, \beta$ -Trichlor- $\alpha, \alpha$ -bis-(X-phenyl)-äthanen beziehungsweise -äthylenen (DDT-Analoga) vergleichen, wo der Abstand zwischen den  $\text{CCl}_3$ - bzw.  $\text{CCl}_2$ - und anderen polaren Gruppen X sehr gross ist [5].

Die Tatsache, dass alle untersuchten Addukte der *endo*-Reihe angehören, steht mit unseren früheren chemischen Versuchsergebnissen im Einklang: Die V entsprechende Dikarbonsäure lässt

sich durch oxydativen Abbau von I erhalten [6]. Dies allein wäre jedoch kein zwingendes Argument für sterische Verwandtschaft, da unter den Versuchsbedingungen, unter denen der oxydative Abbau erfolgt (konzentrierte Salpetersäure, Siedehitze) Umlagerungen nicht ausgeschlossen werden können. Ausserdem wird die Dikarbonsäure nur in geringer Menge erhalten, so dass bei dem besonderen Schmelzpunktsverhalten von I (schmilzt im Intervall) auch ein *endo-exo*-Gemisch hätte vorliegen können. Für die Auswertung der dielektrischen Messungen sei in diesem Zusammenhang nochmals darauf hingewiesen, dass I in hoher Ausbeute VII liefert.

Der 1949 mitgeteilte Befund [7], dass aus den Addukten VIII-a und VIII-b bei UV-Bestrahlung



VIII a :  $\bullet = \text{Cl}$ , Schmp.  $184^\circ$   
VIII b :  $\bullet = 2\text{F} + 4\text{Cl}$ , Schmp.  $123 \sim 124^\circ$

(Quecksilberdampfampe) hochschmelzende Isomere entstehen, spricht ebenfalls für das Vorliegen der *endo*-Form. Nur aus dieser können ohne die Annahme einer Molekülverdopplung Isomere abgeleitet werden, für die hohe Schmelzpunkte zu erwarten sind: IX. Aus VIII a hatten wir ein  $\text{C}_{11}\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_6$ -Isomeres, das bei  $305^\circ$  noch nicht geschmolzen ist, aus VIII-b ein um  $285^\circ$  schmelzendes  $\text{C}_{11}\text{H}_4\text{O}_2\text{F}_2\text{Cl}_4$ -Isomeres erhalten<sup>9)</sup> (Gleichung 2).

### Experimenteller Teil

(zusammen mit G. Kresze)

Die Messung der Dielektrizitätskonstanten erfolgte mit einem Dipolmeter nach Sievogt (Messbereich  $\epsilon = 2 \sim 3$ ) bei einer Temperatur von  $20^\circ$ .

8) Ein Hinweis auf die Tatsache, dass wir bereits 1949 diese Ergebnisse [7] erzielt haben, erscheint uns notwendig, da 1958 englische Autoren [9] das interessante Verhalten von VIII-a bei Bestrahlung erneut "entdeckt" haben.

Als Lösungsmittel wurde wasserfreies Benzol (reinst, thiophenfrei, kristallisierbar,  $d_4^{25} = 0,8740$ ) verwendet. Zur Berechnung der Dipolmomente wurde die Formel von Everard [8] benutzt; dabei gilt für die spezifische Polarisation und das Dipolmoment:

$${}_0p_{2\infty} = \frac{3v_1}{(\epsilon_1 + 2)^2} \alpha + \left( \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} - \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \right) \beta - \frac{6n_1v_1}{(n_1^2 + 2)^2} \gamma$$

$$+ \left( \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} - \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \right) v_1 - \Delta p_2 \quad (\text{Gleichung 3})$$

$$\mu^2 = -\frac{9kT}{4\pi N_L} \cdot M_2 \cdot {}_0p_{2\infty} \quad (\text{Gleichung 4})$$

Die Konstanten  $\alpha$  und  $\gamma$  erhält man aus den Messwerten (Tabelle 3):

a) Dielektrizitätskonstante:

$$\epsilon = \epsilon_1 + \alpha \omega \quad \text{oder} \quad \alpha = \Delta \epsilon / \Delta \omega \quad [\epsilon_1, \alpha = \text{const.}]$$



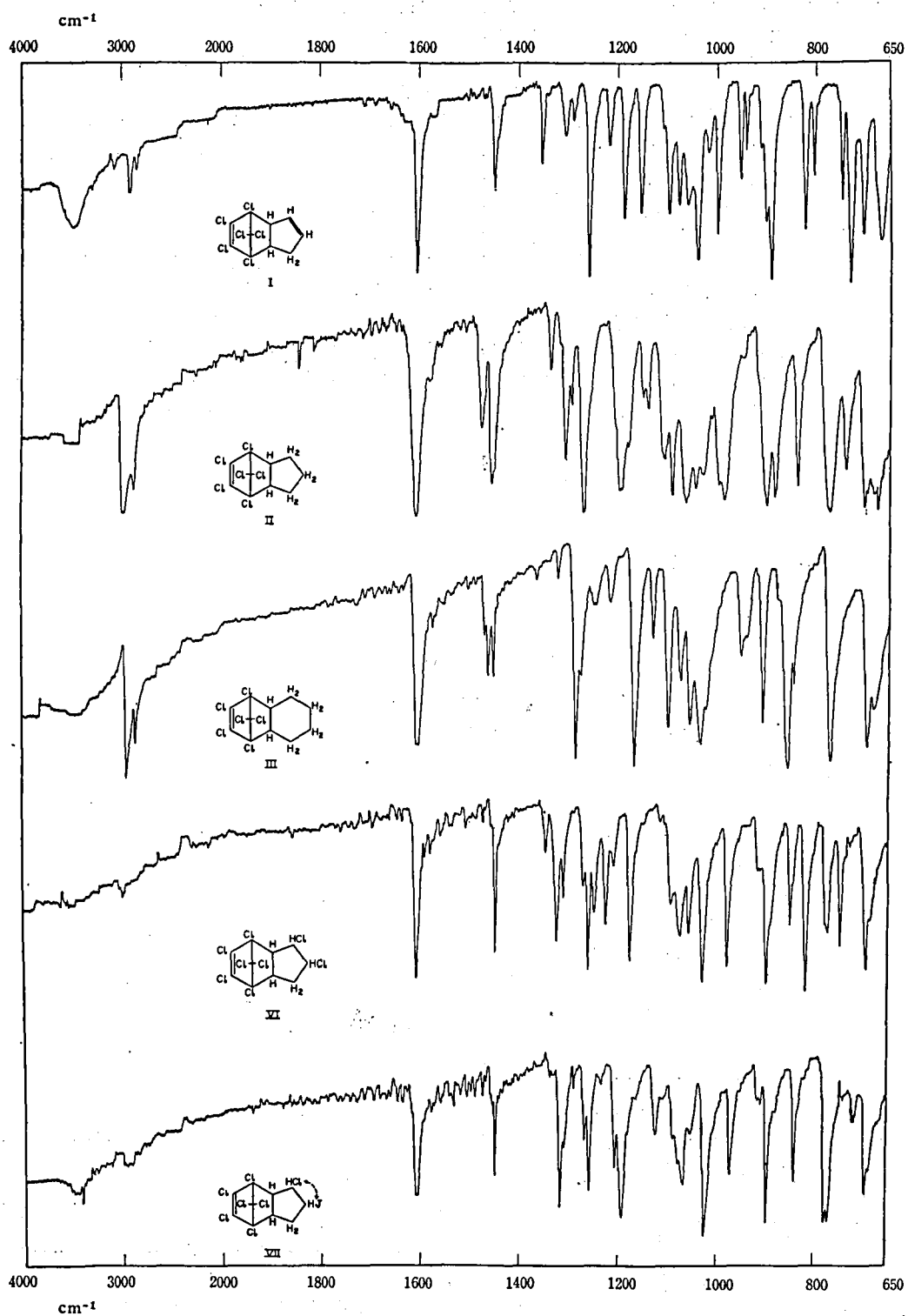


Tabelle 3: Messwerte zur Bestimmung der Dipolmomente<sup>a)</sup>

$\omega \cdot 10^3$	$\epsilon$	$n_D^{20}$	
<b>I. 4. 5. 6. 7. 10. 10-Hexachlor-4. 7-methylen-4. 7. 8. 9-tetrahydro-inden (Hexachlor dicyclopentadien), <math>C_{10}H_6Cl_6</math></b>			
1.998	2.2884	1.5001	
3.281	2.2921	1.5006	
5.195	2.2974	1.5003	
7.461	2.3042	1.5006	
11.696	2.3176	1.5007	$\mu=2,95$ D
<b>II. 4. 5. 6. 7. 10. 10-Hexachlor-4. 7-methylen-4. 7. 8. 9-tetrahydro-hydrinden, <math>C_{10}H_8Cl_6</math></b>			
1.920	2.2892	1.5003	
3.301	2.2925	1.5002	
4.769	2.2973	1.5004	
8.039	2.3125	1.5005	
9.670	2.3137	1.5005	$\mu=3,20$ D
<b>III. 5. 6. 7. 8. 11. 11-Hexachlor-5. 8-methylen-1. 2. 3. 4. 5. 8. 9. 10-oktahydro-naphthalin, <math>C_{11}H_{10}Cl_6</math></b>			
2.283	2.2901	1.5004	
4.535	2.2964	1.5004	
5.091	2.2978	1.5004	
8.029	2.3081	1.5005	
11.110	2.3181	1.5005	$\mu=3,18$ D
<b>IV. 3. 6-Methylen-1. 2. 3. 6-tetrahydro-phthalsäureanhydrid, <math>C_8H_6O_3</math></b>			
0.996	2.2925	1.4995	
2.122	2.3087	1.4997	
2.803	2.3185	1.4997	
4.094	2.3357	1.4998	
5.853	2.3631	1.5000	$\mu=4,55$ D
<b>V. 3. 4. 5. 6. 7. 7-Hexachlor-3. 6-methylen-1. 2. 3. 6-tetrahydro-phthalsäureanhydrid, <math>C_8H_2Cl_6O_3</math></b>			
1.014	2.2826	1.5002	
2.092	2.2850	1.5002	
2.731	2.2866	1.5002	
4.725	2.2915	1.5001	
5.839	2.2943	1.5001	$\mu=2,84$ D
<b>VI. 1. 2. 4. 5. 6. 7. 10. 10-Oktachlor-4. 7-methylen-4. 7. 8. 9-tetrahydro-hydrinden, <math>C_{10}H_6Cl_8</math></b>			
1.407	2.2841	1.5002	
3.896	2.2869	1.5004	
4.999	2.2875	1.5002	$\mu=1,87$ D
<b>VII. 1(oder 2). 4. 5. 6. 7. 10. 10-Heptachlor-2(oder 1)-jod-4. 7-methylen-4. 7. 8. 9-tetrahydro-hydrinden, <math>C_{10}H_6Cl_7J</math></b>			
1.999	2.2840	1.5004	
3.491	2.2859	1.5004	
5.862	2.2880	1.5006	
8.246	2.2901	1.5006	
11.026	2.2924	1.5007	$\mu=1,92$ D

a) Formeln in Tabelle 1

## b) Brechungsindex:

$$n = n_1 + \gamma\omega \quad \text{oder} \quad \gamma = \Delta n / \Delta\omega \quad (n_1, \gamma = \text{const.})$$

Auf die Bestimmung von  $\beta$  wurde verzichtet. Wenn man  $\beta = -0,5$  setzt, wird der Fehler in  $\beta$  nicht grösser als  $\alpha\beta = \pm 0,2$  sein. Der Fehler des Dipolmoments ist dann bei allen hier untersuchten Verbindungen kleiner als 0,01 D.

Setzt man in Gleichung 3 und 4 die Standardwerte für  $k, N_L, \epsilon_1, v_1$  und  $n_1$  für Benzol bei 20° ein und nimmt die Atompolarisation  $A_{p2} = 0$ , so ergibt sich (in Debye-Einheiten):

$$\mu^2 = M(0,00890\alpha - 0,02711\gamma + 0,00017)$$

(Gleichung 5)

Um jede Willkürlichkeit bei der Berechnung auszuschalten, werden die Steigungen  $\alpha$  und  $\gamma$  mit Hilfe der Ausgleichsrechnung ermittelt.

Zur weiteren Charakterisierung von I, II, III, VI und VII sind ihre IR-Spektren angegeben.

## Literatur

- [1] Riemschneider, R. und Kühnl, A., *Mitt. Physiol. Chem. Inst. Bln.* R 11, Okt. 1947; C.A. 49, 8216. Nochmals veröffentlicht in: *Mh. Chem.* 86, 879 (1955).
- [2] Riemschneider, R. und Grabitz, E. B., 17. Mitt., *Mh. Chem.* 91, 22 (1960); 6. Mitt., *Mh. Chem.* 83, 802 (1952); 15. Mitt., *Z. Naturforsch.* 14b, 820 (1959).
- [3] Stuart, H. A., *Z. Physik. Chem., Abt. B* 27, 350 (1934); 35, 155 (1937); *Molekülstruktur*, Berlin 1934.
- [4] Alder, K., *Liebigs Ann. Chem.* 460, 113 (1928).
- [5] Riemschneider, R. und Cohnen, W., *Chem. Ber.* 89, 2702 (1956); *Chem. Ber.* 92, 894 (1959); *Z. Naturforsch.* 12b, 803 (1957); *Advances in Pest Control Research II*, 307 (1958).
- [6] Riemschneider, R., 4. Mitt., *Chem. Ber.* 89, 2697 (1956) und *Proceedings X. Internat. Congr. Entomol. (Montreal)* 2, 229 (1956).
- [7] Riemschneider, R., *Mitt. Physiol. Chem. Inst. Bln.* R 31, März 1949.
- [8] Everard, K. B., Hill, R. A. W. und Sutton, L. E., *Trans. Faraday Soc.* 46, 417 (1950).
- [9] Cookson, R. C., Crundwell, E. und Muder, J., *Chem. and Ind.* 1958, 1003.
- [10] Prill, E. A., *J. Amer. Chem. Soc.* 69, 62 (1947).